

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-154989
(43)Date of publication of application : 14.07.1986

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
D21H 5/00

(21)Application number : 59-278887 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
(22)Date of filing : 28.12.1984 (72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO
YAMAZAKI TAKASHI

(54) INK JET RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a recording medium imparting an aqueous ink image excellent in water resistance and light fastness, by containing a hydrazide compound in a recording medium.
CONSTITUTION: In an ink jet recording medium for forming a recording image by using aqueous ink containing a water-soluble dye, a hydrazide compound is contained in said recording medium. The above mentioned hydrazide compound is an acid derivative such as corresponding carboxylic ester or acid halide. If it is necessary to impart water resistance to an image, a cationic resin can be together used and it means a monomer, oligomer or polymer which is dissociated when dissolved in water to provide a cationic property.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭61-154989

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月14日

B. 41 M 5/00
D. 21 H 5/00

6771-2H
7199-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑮ 特 願 昭59-278887

⑯ 出 願 昭59(1984)12月28日

⑰ 発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社
中央研究所内
⑱ 発 明 者 山 崎 岳 志 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社
中央研究所内
⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社
⑳ 代 理 人 本 木 正 也 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

2. 特許請求の範囲

水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体がヒドロリド系化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

Ⅰ 産業上の利用分野

本説明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、吸収性及び記録画像の保存性に優れたインクジェット用記録媒体に関するものである。

Ⅱ 従来技術及びその問題点

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を機々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記

録パターン性の飛躍性が高い、更に現象、定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印刷に比較して濃色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なく済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用する記録媒体としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく、影やかであること、インクの吸収が早くてインク

ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滲りかたばやけないこと。更に記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原因に表面加工用の塗料を浸透させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット

法が、そして更に、特開昭56-58869号には水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化することによって、耐水化する方法が、それぞれ開示されている。

ところが、これらの耐水化法は耐水化の効果が弱かったり、耐水化剤が染料と何らかの反応を起こし染料の保存性を低下させたりして、充分な耐水性と耐光性を両立させることはなかなか困難であった。

そこで、耐光性を向上させるために、例えば特開昭54-68303号、同54-85804号及び同56-18151号には、インク液中へ紫外線吸収剤を添加した例が開示されている。しかしながらこれらの紫外線吸収剤はインクの噴射安定性を低下させたり、溶解度が低いために多量添加が出来ず微量添加では効果が少ないと云う問題がある。また別の解決策としてインクジェット記録シートの方へベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤を含有させることが

記録用紙が開示され、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。これらのコート紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と言った点では一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、これらの記録媒体に適用されるインクは水溶性染料を使った水性インクが多く、記録媒体上に形成された画像に水等がかかった場合、染料が再び溶解して滲み出したりして記録物の画質を著しく減少させる問題点がある。

そこで、この欠点を改良するために、例えば特開昭55-53591号には金属の水溶性塩を記録面に付与する例が、また特開昭56-84992号にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有する記録媒体の例が、また、特開昭55-150396号にはインクジェット記録後、該インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方

特開昭57-74192号、同57-74193号及び同57-87988号で提案されているが、これらは水への溶解性が悪く多量に使用することが困難であったり、少量では効果がなかったり、又、乳化して用いると乳化剤の影響がある等の問題点がある。

□ 発明の目的

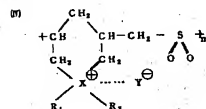
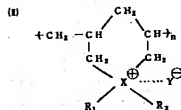
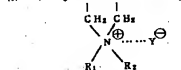
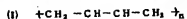
本発明は、前述したようなインクジェット適性を改善し、水性インク画像の耐水性及び耐光性にも優れた、特に水溶性黒色染料及び/又は水溶性マゼンタ染料の耐光性、耐変色性を改善した記録媒体を提供することを目的とする。

□ 発明の構成及び作用

即ち、本発明は水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体がヒドラジド系化合物を含有するインクジェット記録媒体である。

本発明で云うヒドラジド系化合物とは、該当するカルボン酸のエステル、酸ハロゲン化合物のような酸誘導体、またはエステルやイソシアネートと、

式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、 m は 1~7、 n は 2~20、 Y は酸基を表わす。



本発明で採用出来る接着剤としては、例えば、醇化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂、等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は顔料 100 部に対して 2 部

(ii)~(iii)の式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は $-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-OH$ 、 Y は酸基を表わす。

(iv) ポリアルケンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩重合体

一般式(i)で表わされる化合物は、例えばナルポリ-607(ナルコケミカル社製)あるいはポリフィックス601(昭和高分子社製)があげられる。

一般式(ii)~(iv)で表わされる化合物はポリジアリルアミン誘導体で、ジアリルアミン化合物の環化重合によって得られ、パーコール1697(アライドコロイド社)、Cat Flocc(Calgene Corp)、PAS(日東紡績社)、ネオフィックスRFD(日華化学社製)等を挙げることが出来る。

更に一般式(v)で表わされる化合物は例えばネオフィックスRFD-70(日華化学社製)を挙げることが出来る。

これらの一般式(ii)~(iv)で表わされるカチオン性樹脂の含有量は通常0.1~4 g/m²、好ましくは0.2~2 g/m²である。

~120部、好ましくは5部~50部が用いられるが顔料の結着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、120部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を成らし、あるいは空隙を極端に小さくしてしまうため、好ましくない。

その他の添加剤としては顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防錆剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルム of の加きシート状物質が用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適度なサイジングを施した紙で、填料は含まれても、また含まなくてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合にはポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の

充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。

また、紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶解樹脂によって加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受理層の接合を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

支持体上に塗工しただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダ、グロスカレンダなどで加熱及び/又は加圧下ロール間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダ加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限されることがある。

本発明で云う水性インクとは、下記着色剤及び

液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。着色剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が好ましく用いられる。

例えば、直接染料としては

C.I.Direct Black 2 4 9 11 14 17 19 22 27
32 35 38 41 48 49 51 56
62 71 74 75 77 78 80 10
5 106 107 108 112 113 1
17 132 146 154 194

C.I.Direct Yellow 1 2 4 8 11 12 24 26 27
28 33 34 39 41 42 44 48
50 51 58 72 85 86 87 88
98 100 110

C.I.Direct Orange 6 8 10 26 29 39 41 49 5
1 102

C.I.Direct Red 1 2 4 8 9 11 13 17 20 2
3 24 28 31 33 37 39 44
46 47 48 51 59 62 63 73
75 77 80 81 83 84 85 90

C.I.Acid Yellow 1 3 4 7 11 12 13 14 17
18 19 23 25 29 34 36 38
40 41 42 44 49 53 55 59
61 71 72 76 78 99 111
114 116 122 135 161 172

C.I.Acid Orange 7 8 10 33 56 64

C.I.Acid Red 1 4 6 8 13 14 15 18 19
21 26 27 30 32 34 35 37
40 42 51 52 54 57 80 82
83 85 87 88 89 92 94 97
106 108 110 115 119 129
131 133 134 135 154 155
172 176 180 184 186 187
243 249 254 256 260 289
317 318

C.I.Acid Violet 7 11 15 34 35 41 43 49
75

C.I.Acid Blue 1 7 9 22 23 25 27 29 40
41 43 45 49 51 53 55 56
59 62 78 80 81 83 90 92

94 99 101 108 110 145
189 197 220 224 225 226
227 230

C.I.Direct Violet 1 7 9 12 35 48 51 90 94

C.I.Direct Blue 1 2 6 8 15 22 25 34 69
70 71 72 75 76 78 80 81
82 83 86 90 98 106 108
110 120 123 158 163 165
192 193 194 195 196 199
200 201 202 203 207 218
236 237 239 246 258

C.I.Direct Green 1 6 8 28 33 37 63 64

C.I.Direct Braun 1A 2 6 25 27 44 58 95
100 101 106 112 173 194
195 209 210 211

酸性染料としては

C.I.Acid Black 1 2 7 16 17 24 26 28 31
41 48 52 58 60 63 94 107
109 112 118 119 121 122
131 155 156

	93 102 104 111 113 117
	120 124 126 145 167 171
	175 183 229 234 236
C.I. Acid Green	3 12 19 27 41 9 16 20 25
C.I. Acid Braun	4 14

増着性染料としては

C.I. Basic Black	2 8
C.I. Basic Yellow	1 2 11 12 14 21 32 36
C.I. Basic Orange	2 15 21 22
C.I. Basic Red	1 2 9 12 13 37
C.I. Basic Violet	1 3 7 10 14
C.I. Basic Blue	1 3 5 7 9 24 25 26 28 29
C.I. Basic Green	1 4
C.I. Basic Braun	1 12

反応性染料としては、

C.I. Reactive Black	1 3 5 6 8 12 14
C.I. Reactive Yellow	1 2 3 13 14 15 17
C.I. Reactive Orange	2 5 7 16 20 24
C.I. Reactive Red	4 7 11 12 15 17 21 23
	24 35 36 42 53 66

イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジメチルアルコール等のケトンまたはケトンアルゴール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、テオジグリコール、ヘキサレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレン

C.I. Reactive Violet	2 4 5 8 9
C.I. Reactive Blue	2 5 7 12 13 14 15 17
	18 19 20 21 25 27 28
	37 38 40 41 71

C.I. Reactive Green	5 7
C.I. Reactive Braun	1 7 16

更に食品用色素としては

C.I. Food Black	2
C.I. Food Yellow	3 4 5
C.I. Food Red	2 3 7 9 14 52 87 92
	94 102 104 105 106
C.I. Food Violet	2
C.I. Food Blue	1 2
C.I. Food Green	2 3

などが挙げられる。

また水性インク液媒体としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、

グリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

その他の添加剤としては例えばPH調整剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

本発明により、ヒドラジド系化合物を含有させた記録媒体に、水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録すると画像の耐光性が向上する。その理由は定かではないが染料の褪色や変色は紫外線等によって染料分子上に発生するラジカルによって起ることが考えられ、ヒドラジド系化合物はこの発生したラジカルをトラップして安定化するため、染料の分解が抑制されるのではないかと考えられる。

インクジェット適性の測定は下記の方法によつた。

耐光性はキャノン製インクジェットプリンター（A-1210）を用いて、C、M、Y、Bの各インクでベタ印写して得た画像について、キセ

ノンフェードメーター(スガ試験機㈱社製、PAL-25X-HCL型)で40℃、60%、照度41w/m²で40時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定し、照射後の色濃度を照射前の色濃度で除した値の百分率を耐光性(残存率)として示した。また変色色は、この時の黒印画部の色変化の程度を肉眼判定した。

耐水性は同じキャノン製インクジェットプリンターを用いて、C、M、Y、Bkの各インクでベタ印字して得た画像部について30℃の沸水に3分間浸漬し、浸漬前後の色濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の値とした。数値が高い程耐水性が良好である。

インク吸収速度は、シャープ製又はキャノン製インクジェットプリンターを用いて、赤印字(マゼンタキイエロー)のベタ印字直後(約1秒後)に紙送りして、ペーパー押えロール又は指等にて接触させ、汚れが出ないかで判定した。

プレス液とした。このサイズプレス液を水込みで60g/m²付着、乾燥して、マシンカレンダーを通して仕上げ実施例1の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

比較例1

実施例1で用いたサイズプレス液からヒドラジド系化合物を除いた他は実施例1と全く同様にして、比較例1の記録用紙を得た。

この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

実施例2

丹水度370mfcfのLBKPF80部、丹水度400mfcfのNBKPF20部、重質炭酸カルシウム13部、カチオン顔料1部、アルキルゲンダイマーサイズ剤(ディックハーキュレス社製、ハーコンW)0.8部及びポリアルキレンポリアミンエピクロルヒドリン樹脂0.4部から成るスラリーから、長網抄紙機にて坪量68g/m²の原紙を抄造し、抄造時にサイズプレス装置で酸化澱粉

四 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

実施例1

丹水度350mfcfのLBKPF70部及び丹水度400mfcfのNBKPF30部からなるバルブスラリーに重質炭酸カルシウム18部、カチオン顔料1部及びアニオン性高分子量歩留り向上剤0.01部を添加して長網抄紙機で坪量68g/m²の紙を抄造した。

抄紙機の途中に設けたサイズプレス装置で、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA117)3部、カチオン性樹脂(日華化学社製ネオフィックスRF-70)2部及び下記構造式を持つヒドラジド系化合物0.2部を水に溶解し、固型分5.2%のサイズ



を固型分で2g/m²付着させてコート原紙を製造した。この原紙のステキヒトサイズ度は21秒であった。

塗工液として合成シリカ(水沢化学社製、ミスカシLP-73)100部、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA117)20部、及び消泡剤少量から成る固型分18%の液を作成し、前記コート原紙にエアナイフコーターで固型分11g/m²となるように塗布乾燥して、インク受理層を持つベース紙を作成した。

別に塗布液として下記構造式を持つヒドラジド系化合物1部をイソプロピルアルコール30部



水9部を溶解した液を前記ベース紙の裏面に固型分で0.2g/m²となるよう塗布乾燥し、次いで軽くスーパーカレンダーを掛けて仕上げ、実施例2の記録用紙とした。

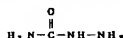
この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

比較例 2

実施例 2 で用いた塗布液をヒドラジド系化合物を含まない溶媒だけの液を用いた他は、実施例 2 と全く同様にして、比較例 2 の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表 1 に示す。

実施例 3 ~ 8

製造工程として合成シリカ（徳山曹達社製、ファインシル X-37）100 部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）20 部、カチオン性樹脂（昭和高分社製、ポリフィックス 601）7 部及び下記構造式を持つ



ヒドラジド系化合物を各々 0.1、0.5、1、2、4、8 部及び消泡剤少量からなる固形分 18% の塗工液 6 種を作成し、各々実施例 2 で用いたと同じコート原紙にエアナイフコーターで固形分 14g/m² となるように塗布乾燥して、経くスーパーカレンダー掛けをして、ヒドラジド系化合物を含む

有したインク受理層を持つ実施例 3、4、5、6、7、8 の記録用紙とした。

これらの記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表 1 に示す。

比較例 3

実施例 3 で用いた塗工液からヒドラジド系化合物を除いた他は、実施例 3 と全く同様にして比較例 3 の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表 1 に示す。

表 1

項目 記録用紙	インク 吸収 速度	変 色	耐 光 性 (%)				耐 水 性 (%)			
			M	C	Y	Bk	M	C	Y	Bk
実施例 1	○	○	72	100	100	100	108	101	110	102
比較例 1	○	×	28	99	73	72	106	103	105	103
実施例 2	○	○	91	100	95	93	17	69	13	21
比較例 2	○	×	61	91	93	75	13	51	11	20
実施例 3	○	○	80	100	93	91	103	101	99	97
4	○	○	82	100	92	92	98	102	98	98
5	○	○	83	100	92	92	97	103	96	96
6	○	○	83	100	93	93	97	105	96	98
7	○	○	82	100	94	94	96	102	96	96
8	○	○	84	100	94	94	97	105	94	97
比較例 3	○	×	69	85	82	75	95	104	84	97

明 発 明 の 効 果

表 1 から明らかなように、本発明によるヒドラジド系化合物を記録媒体中に含有する実施例 1 ~ 8 に於いては、比較例に比べ黒インク画像の変色色及び黒インク画像、マゼンタインク画像の耐光性が極めて優れた改良効果を示していることが認められる。